

**PAT-NO:** JP411237638A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11237638 A  
**TITLE:** PREPARATION OF LIQUID CRYSTAL  
ALIGNMENT FILM  
**PUBN-DATE:** August 31, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MATSUKI, YASUO	N/A
MUTSUKA, YASUAKI	N/A
YASUDA, YOSHITOMO	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
JSR CORP	N/A

**APPL-NO:** JP10342952  
**APPL-DATE:** December 2, 1998

**INT-CL** G02F001/1337 , C08G073/10 , C08J005/18 ,  
**(IPC):** C08L079/04 , C08L079/08

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain good display characteristics such as aligning property of liquid crystal molecules and afterimage characteristics without rubbing treatment by irradiating an org. thin film containing a soluble polyimide having an alicyclic structure on a substrate with ion beams.

SOLUTION: The liquid crystal alignment film is produced by irradiating an org. thin film containing a soluble polyimide having an alicyclic structure formed on a substrate with ion beams. In the alignment treatment with ion beams, characteristics required for the alignment film are that the film is easily etched with ion beams and that the formed grooves are not deformed. The polyimide having an alicyclic structure satisfies the requirement above described. As the agent for the liquid crystal alignment film, two or more kinds of polymers may be mixed to be used. In this case, the soluble polyimide having an alicyclic structure or an imide structural unit having an alicyclic structure is preferably included at least by

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-237638

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	G 0 2 F 1/1337 5 2 5
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18 C F G
C 0 8 L 79/04		C 0 8 L 79/04 Z
79/08		79/08 A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-342952	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月2日	(72) 発明者	松木 安生 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-333199	(72) 発明者	六鹿 泰顕 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)12月3日	(72) 発明者	保田 慶友 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の調製法

(57) 【要約】

【課題】 液晶配向性が良好であり、かつ配向状態が、長時間の駆動後においても良好に保持され、残像現象も生じにくい液晶配向膜を調製する方法を提供すること。

【解決手段】 ラビング処理によらずに、ラビング処理と同レベルに安定した配向能が付与された液晶配向膜の調製法である。この方法では、基板上に形成された、脂環式構造を有する可溶性ポリイミドを含有する有機薄膜にイオンビームを照射する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された、脂環式構造を有する可溶性ポリイミドを含有する有機薄膜にイオンビームを照射することを特徴とする、液晶配向膜の調製法。

【請求項2】 脂環式構造を有する可溶性ポリイミドがテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応生成物であるポリアミック酸を脱水閉環して得られたものでありそして上記テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の少なくとも一方が、酸無水物基またはアミノ基が脂環式構造に直接結合した化合物を含有する請求項1の調製法。

【請求項3】 テトラカルボン酸二無水物が、酸無水物基が脂環式構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を少なくとも含有する請求項2の調製法。

【請求項4】 テトラカルボン酸二無水物が、酸無水物基が脂環式構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物と、酸無水物基が脂環式構造に直接結合していないテトラカルボン酸二無水物との組合せである請求項3の調製法。

【請求項5】 ジアミン化合物が、アミノ基が脂環式構造に直接結合したジアミン化合物を少なくとも含有する請求項2の調製法。

【請求項6】 ジアミン化合物が、アミノ基が脂環式構造に直接結合したジアミン化合物と、アミノ基が脂環式構造に直接結合していないジアミン化合物との組合せである請求項5の調製法。

【請求項7】 脂環式構造を有する可溶性ポリイミドが酸一無水物、モノアミン化合物およびモノイソシアネート化合物よりなる群から選ばれた一官能性化合物により分子末端が修飾された封止されている請求項1の調製法。

【請求項8】 脂環式構造を有する可溶性ポリイミドの対数粘度が $0.05 \sim 1.0 \text{ dl/g}$  (N-メチル-2-ピロリドン中、 $0.5 \text{ g/100 ml}$ の濃度で $30^\circ\text{C}$ で測定)の範囲にある請求項1の調製法。

【請求項9】 脂環式構造を有する可溶性ポリイミドを含有する有機薄膜が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚みを有する請求項1の調製法。

【請求項10】 イオンビームのイオン種が窒素、ヘリウム、アルゴンネオンの如き水溶性ガスである請求項1の調製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子の液晶配向膜の調製法に関する。さらに詳しくは、液晶配向性が良好であり、かつ配向状態が、長時間の駆動後においても良好に保持され、残像現象も生じにくい液晶配向膜を調製する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、透明導電膜を介して液晶配向膜が

表面に形成されている2枚の基板の間に、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、前記液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に $90^\circ$ 度捻れるようにしたTN (Twisted Nematic) 型液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。このTN型液晶表示素子などの液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理により液晶分子の配向能が付与された液晶配向膜により実現される。ここに、液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来より、ポリイミド、ポリアミドおよびポリエステルなどの樹脂が知られている。特にポリイミドは、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度などに優れているため多くの液晶表示素子に使用されている。

【0003】しかしながら、高精細な液晶表示素子においてはラビング処理工程におけるダストの除去、大型液晶表示素子においては、表示面を均一にムラなくラビングすることに限界があり、様々な表示不良問題を引き起こす原因とされてきた。ラビングに代わる配向処理方法としては、日本国特許第260,866号公報に示されているような偏向紫外線を配向膜に照射する方法や、日本国特開平6-130,391号公報などに示されているようなイオンビームを配向膜に照射する方法が提案されている。しかし、偏光紫外線による配向処理方法は、配向状態が熱によって緩和しやすいという問題がある。

【0004】一方、イオンビーム法は加速したイオンを有機膜に衝突させる方法であり、残像特性悪化の原因とされるイオンを有機膜中に作用させるので、残像特性に問題があること、また、イオンビーム照射による表面変化により、局所的に配向不良が生じるという問題もある。イオンビーム法に有効な配向剤としては、日本国特開平8-313,912号公報、同8-313,913号公報および同8-313,916号公報に提案されているが、上記問題点の解決には不十分である。また、これら既に提案されている配向剤は、高温での焼成工程を要し、基板の耐熱性に制限が生じるという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ラビング処理によらずに、ラビング処理と同レベルに安定した配向能が付与された液晶配向膜の調製法を提供することにある。本発明の他の目的は、液晶分子の配向膜、残像特性などの表示特性が良好な液晶配向膜の調製法を提供することにある。

【0006】本発明のさらに他の目的は、基板の耐熱性を問わず、低温での焼成で得ることができる液晶配向膜の調製法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、基板上に形成された、脂環式

構造を有する可溶性ポリイミドを含有する有機薄膜にイオンビームを照射することとを特徴とする、液晶配向膜の調製法によって達成される。

【0008】イオンビームによる配向処理の原理は、「配向膜にイオンビームを照射することによって、配向膜上に微細な溝が形成され、液晶分子はこの溝の角度、方向によって立体的な規制を受けて配向する」ものと考えられる。従って、配向膜に要求される特性は、①イオンビームによって、容易にエッチングされること。②形成された溝が変形しないこと、つまり、熱などの外的刺激によって分子鎖が運動しにくいことである。本発明では、上述要求特性を考慮して、鋭意検討を重ねた結果、脂環式構造を有するポリイミドがこの要求を満たしていることを究明し、上記本発明に到達した。

【0009】以下、本発明に関して、具体的に説明する。本発明に用いられる液晶配向剤は、重合体を2種以上混合して用いてもよい。このうち、脂環式構造を有する可溶性ポリイミドもしくは脂環式構造を有するイミド構造単位を、液晶配向剤の固形分中少なくとも10重量%以上含むことが好ましく、さらに好ましくは20重量%以上である。10重量%未満では、本発明の目的性能（特に低温焼成）が達成できにくい。

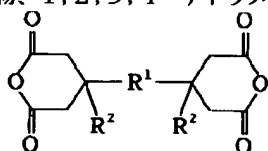
【0010】本発明に用いることのできる可溶性ポリイミドの製法について述べる。本発明に用いられる可溶性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機溶剤中で反応させてポリアミック酸を合成し、さらに必要に応じて該ポリアミック酸を脱水閉環して得ることができる。これらテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とのうち少なくとも1つ、好ましくはテトラカルボン酸二無水物に、酸無水物基が脂環式構造に直接結合したものをを用いる。

【0011】「テトラカルボン酸二無水物」酸無水物基が脂環式構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジクロロ-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチ \*

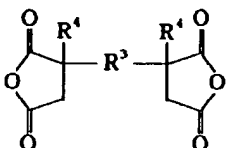
\*ル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロベンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、下記式(I)および(II)で表される化合物などが挙げられる。

【0012】

【化1】



(I)



(II)

【0013】(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、芳香環を有する2価の有機基を示し、 $R^3$ および $R^4$ は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する $R^2$ および $R^4$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

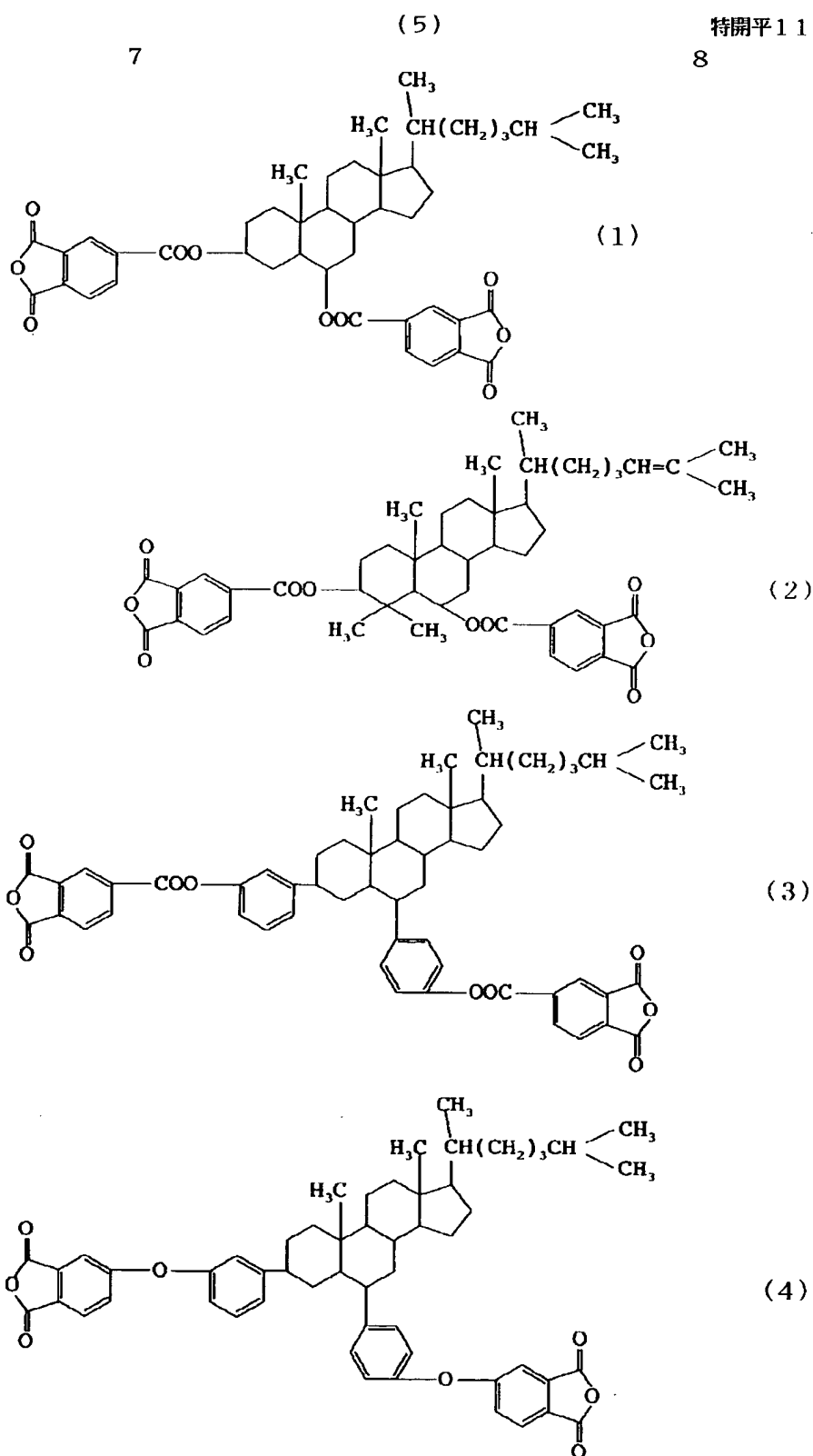
【0014】これらのうち、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラ-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物が好ましく、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサ

ヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオンが特に好ましい。

【0015】酸無水物基が脂環式構造に直接結合していないテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフトレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフトレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルアロバン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソアロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、アロピレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,4-ブタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,6-ヘキサジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,8-オクタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アロバン-ビス(アンヒドロトリメリテート)、下記式(1)~(4)で表される化合物などが挙げられる。

【0016】

【化2】



【0017】〔ジアミン化合物〕アミノ基が脂環式構造に直接結合したジアミン化合物としては、例えば1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミ

\*ン、トリシクロ〔6.2.1.0<sup>2,7</sup>〕-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などが挙げられる。

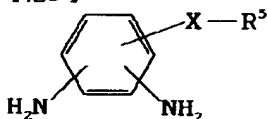
【0018】アミノ基が脂環式構造に直接結合していない化合物としては、p-フェニレンジアミン、m-フェ

ニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダノ、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダノ、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジ\*

\*アミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、5,6-ジアミノ-2,3-ジシアノピラジン、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2,4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4,6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2,6-ジアミノプリン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、6,9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3,8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1,4-ジアミノピペラジン、3,6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミンおよび下記式(III)~(IV)で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

【0019】

【化3】

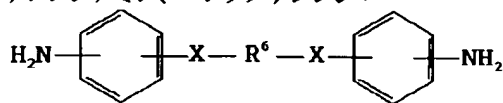


(III)

(式中、R<sup>5</sup>は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ビペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示す。)

【0020】

【化4】



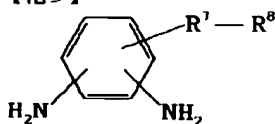
(IV)

(式中、R<sup>6</sup>は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ビペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示し、複数存在するXは、同一でも異なってもよい。)

【0021】下記式(V)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式(VI)で表されるジアミノオルガノシロキサン；

※【0022】

【化5】



(V)

(式中、R<sup>7</sup>は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-および-CO-から選ばれる

※50



(7)

特開平11-237638

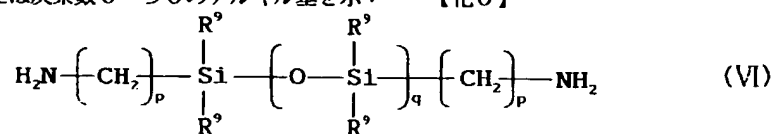
11

12

2価の有機基を示し、R<sup>9</sup>は、ステロイド骨格、トリフルオロメチル基およびフルオロ基から選ばれる基を有する1価の有機基または炭素数6～30のアルキル基を示す\*す。)

【0023】

【化6】



(式中、R<sup>9</sup>は炭素数1～12の炭化水素基を示し、複数存在するR<sup>9</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、pは1～3の整数であり、qは1～20の整数である。)

※などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】

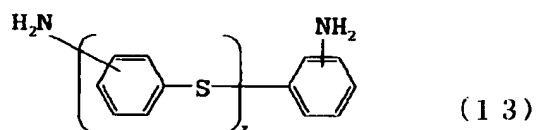
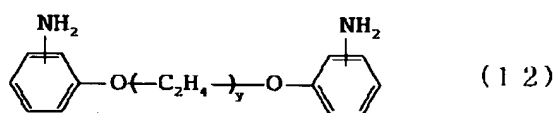
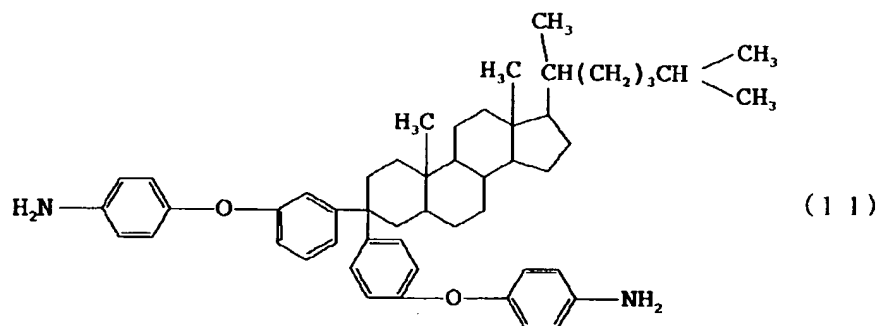
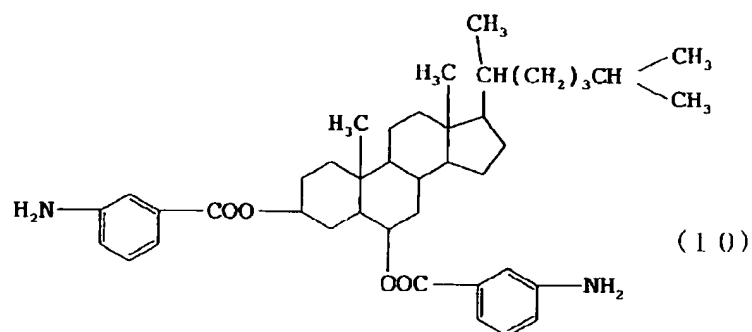
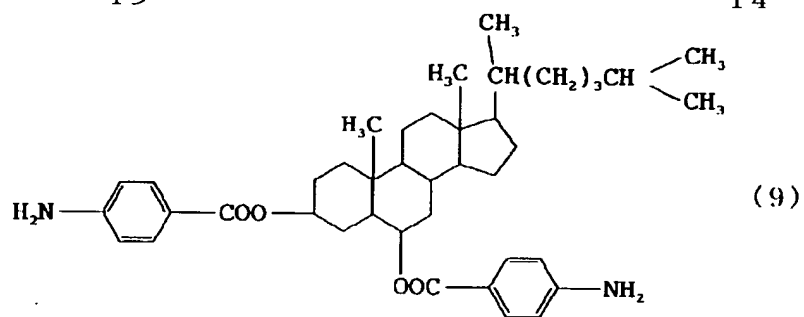
【0024】下記式(9)～(21)で表される化合物※【化7】

(8)

特開平11-237638

13

14



(式中、 $y$ は2~12の整数であり、 $z$ は1~5の整数である。)

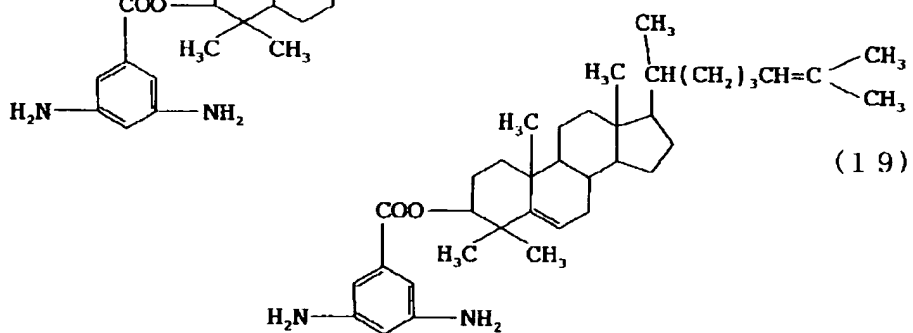
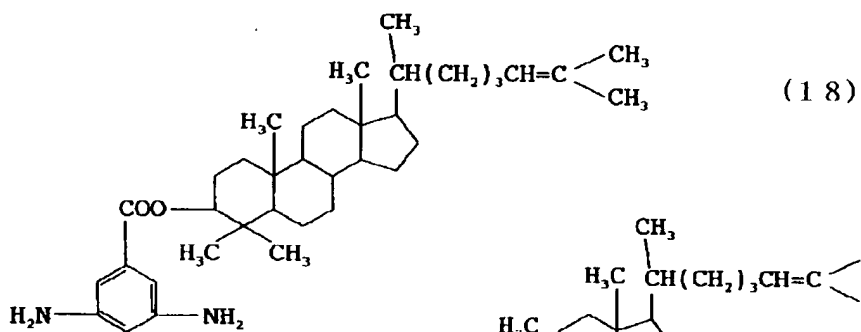
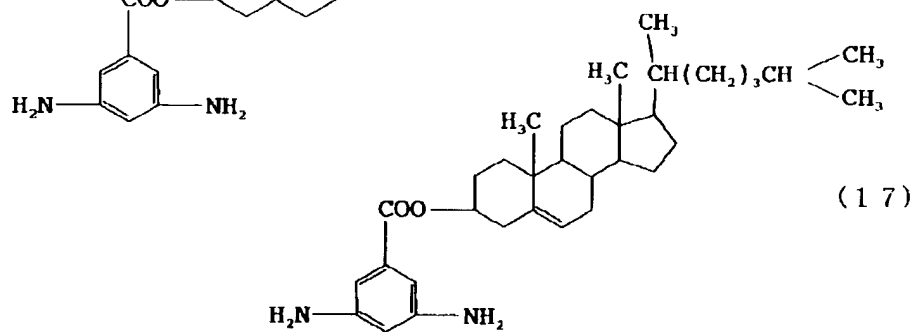
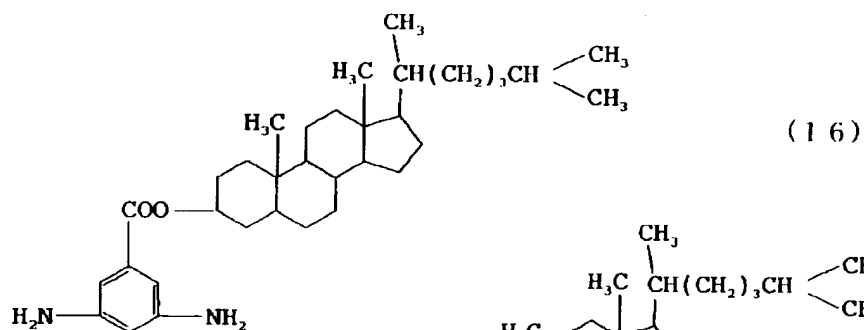
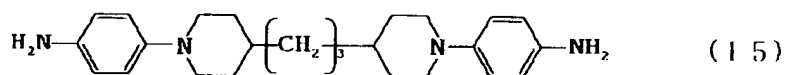
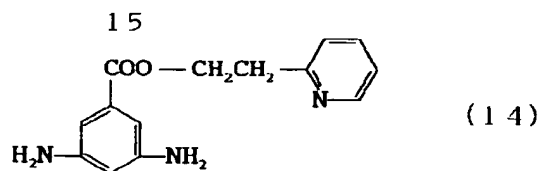
\*【0026】

\*【化8】

(9)

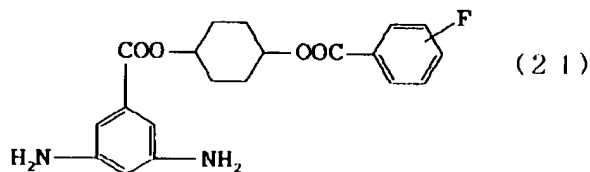
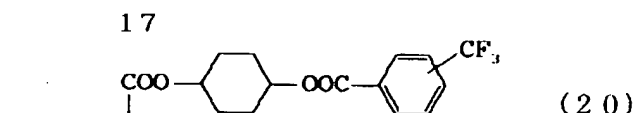
特開平11-237638

16



【0027】

\* \* 【化9】



【0028】これらのうち、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ウンデシレンジメチレンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-アロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、上記式(9)~(21)で表される化合物が好ましい。

【0029】[ポリアミック酸の合成]ポリアミック酸はテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより製造される。その際、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の少なくとも一方が、酸無水物基が脂環式構造に直接結合した化合物を含有する必要がある。

【0030】すなわち、その態様としては、

(i). テトラカルボン酸二無水物が、酸無水物基が脂環式構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を少なくとも含有する。例えばテトラカルボン酸二無水物が、酸無水物基が脂環式構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物のみからなるか、あるいはそれと、酸無\*

\* 水物基が脂環式構造に直接結合していないテトラカルボン酸二無水物との組合せからなる。

(ii). ジアミン化合物が、アミノ基が脂環式構造に直接結合したジアミン化合物を少なくとも含有する。例えばジアミン化合物が、アミノ基が脂環式構造に直接結合したジアミン化合物のみからなるか、あるいはそれと、アミノ基が脂環式構造に直接結合していないジアミン化合物との組合せからなる。

【0031】ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。

【0032】ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において、通常-20~150℃、好ましくは0~100℃の温度条件下で行われる。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。また、有機溶媒の使用量(a)は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量(b)が、反応溶液の全量(a+b)に対して0.1~30重量%になるような量であることが好ましい。

【0033】なお、前記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチ

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*i*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0034】以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することによりポリアミック酸を得ることができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出させる工程を1回または数回行うことにより、ポリアミック酸を精製することができる。

【0035】[ポリイミドの合成] 本発明に用いられる可溶性ポリイミドは、上記ポリアミック酸を脱水閉環することにより調製することができる。ポリアミック酸の脱水閉環は、(i) ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii) ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。また、本発明の液晶配向剤には、部分的に脱水閉環反応したポリイミドも好適に用いることができる。

【0036】上記(i)のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、通常50~200℃とされ、好ましくは60~170℃とされる。反応温度が50℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200℃を超えると得られるポリイミドの分子量が低下することがある。

【0037】一方、上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して0.01~20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばシリジ

ン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01~10モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常0~180℃、好ましくは10~150℃とされる。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法と同様の操作を行うことにより、ポリイミドを精製することができる。

【0038】[末端修飾型重合体の合成] 本発明に用いられる液晶配向剤を構成する重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型のは、ポリアミック酸を合成する際に、酸無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニック酸無水物、*n*-ドデシルサクシニック酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニック酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-エイコシルアミン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、*p*-[*N*-(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメトキシシラン、*N,N*-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、*N*-3-トリメトキシシリルプロピル-*m*-フェニレンジアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランな

21

どを挙げることができる。

【0039】〔重合体の対数粘度〕本発明に用いられる液晶配向剤を構成する重合体は、その対数粘度( $\eta_{ln}$ )の値が、好ましくは0.05~10dl/g、さらに好ましくは0.05~5dl/gのものである。ここに、対数粘度( $\eta_{ln}$ )の値は、N-メチル-2-ピロ\*

$$\eta_{ln} = \frac{ln(溶液流下時間/溶媒流下時間)}{}$$

(ポリマーの重量濃度)

22

\*リドンを溶媒として用い、重合体の濃度が0.5g/100ミリリットルである溶液について30℃で粘度の測定を行い、下記式(1)で示される式によって求められるものである。

【0040】

【数1】

…(1)

【0041】〔液晶配向剤〕本発明に用いられる液晶配向剤における重合体の含有割合は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは液晶配向剤全体に対して0.1~20重量%、さらに好ましくは1~10重量%の範囲とされる。すなわち、重合体溶液からなる液晶配向剤は、印刷法、スピンコート法などにより基板表面に塗布され、次いでこれを乾燥することにより、配向膜材料である被膜が形成されるが、重合体の含有割合が0.1重量%未満である場合には、この被膜の膜厚が過少となって良好な液晶配向膜を得ることができない場合があり、20重量%を越える場合には、被膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘度が増大して塗布特性に劣るものとなる場合がある。

【0042】なお、本発明で用いられる液晶配向剤は、重合体として脂環式構造を有する可溶性ポリイミドを含むことを特徴とするが、ポリアミック酸および/または他の構造のポリイミドを混合して用いることもできる。中でも、ポリアミック酸とポリイミドとを混合して用いると、得られる液晶表示素子の残像特性が特に良好となり、好ましい。

【0043】重合体を溶解させる有機溶媒としては、重合体を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばポリアミック酸の合成反応や脱水閉環反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【0044】本発明に用いられる液晶配向剤は、重合体と塗布される基板表面との接着性を更に向上させる観点から、官能性シラン含有化合物やエポキシ化合物が配合されていてもよい。このような官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エト※50

10※キシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0045】また、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-, -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N', -テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどを好ましいものとして挙げることができ、これらのうち、分子内に、3級窒素原子を有する化合物が好ましい。これらの化合物の配合割合は、重合体100重量部に対して、通常、40重量部以下、好ましくは0.1~30重量部である。

【0046】〔液晶表示素子の作製〕本発明における液晶配向剤を用いて得られる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

(1) パターニングされた透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、液晶配向剤を、例えばロールコータ

一法、スピンナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで塗布面を加熱することにより被膜を形成する。ここに基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられた透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ からなるNESEA膜、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、

【0047】液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネートなどを塗布することもできる。また加熱温度は、好ましくは $80\sim 250^\circ\text{C}$ とされ、より好ましくは $120\sim 200^\circ\text{C}$ とされる。形成される被膜の膜厚は、通常 $0.001\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.005\sim 0.5\mu\text{m}$ である。形成された被膜は、被膜表面にイオンビームを照射することにより、液晶分子の配向能が被膜に付与されて液晶配向膜となる。イオンビームのイオン種としては、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスのイオンビームを用いることが好ましい。また、イオンビーム照射時あるいは照射後に、イオン中和のための電子を供給することが好ましい。

【0048】イオンビームの照射は、基板上の被膜に対し、基板からの角度が例えば $10\sim 80$ 度となる方向から行うことができる。その際、イオンビームの加速電圧としては例えば $50\sim 500\text{V}$ とすることができる。照射時間は、加速電圧や被膜厚によっても異なるが、通常 $1\sim 60$ 秒程度で十分である。

【0049】また、上記処理により形成された液晶配向膜に、例えば特開平8-234207号公報、特開平7-168187号公報、特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているような、紫外線、イオンビーム、電子ビームを部分的に照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、あるいは特開平5-107544号公報に示されているような、上記配向処理された液晶配向膜上にレジスト膜を部分的に形成し、先行の液晶配向方向とは異なる方向に配向処理を行った後、前記レジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【0050】(3)上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作成し、それぞれの液晶配向膜におけるプレチルト角の方向が直交または逆平行となるように、2枚の基板を間隙(セルギャップ)を介して対向させ、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合

せ、基板の表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜の液晶配向方向と一致または直交するように貼り合わせることに、液晶表示素子が得られる。上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0051】上記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶を挙げることができる。その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステリクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名「C-15」、「CB-15」(メルク社製)として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0052】また、液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子における評価方法を以下に示す。

【0054】[液晶の配向性] 液晶表示素子に電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判断。液晶表示素子作製直後と、素子を1週間 $100^\circ\text{C}$ オープン中で保管後の2時点で調べた。

【0055】[液晶表示素子の残像消去時間] 液晶表示素子に直流電圧 $5\text{V}$ を24時間印加した後電圧をOFFとし、目視で残像が消去するまでの時間を測定した。

【0056】[液晶表示素子の電圧保持率] 液晶表示素子に $5\text{V}$ の電圧を60マイクロ秒の印加時間、500ミリ秒のスパイクで印加した後、印加解除から500ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製VHR-1を使用し、 $60^\circ\text{C}$ で行った。

【0057】[液晶表示素子のプレチルト角] 「T. J. Schaffer, et. al., J. Appl. Phys., v

10

20

30

40

50

01.19, 2013 (1980)」に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により測定した。

#### 【0058】合成例1

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224.17 g (1.00モル)、p-フェニレンジアミン 97.33 g (0.90モル) および上記式 (17) で表される3,5-ジアミノ安息香酸コレステリル 52.08 g (0.10モル) をN-メチル-2-ピロリドン 2100 g に溶解させ、この溶液を40℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させた。得られた重合体 30.0 g をγ-ブチロラクトン 570 g に溶解させ、ピリジン 32 g および無水酢酸 24 g を添加して110℃で4時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.36 dl/g、イミド化率=95%の可溶性ポリイミド重合体 (A) 27.3 g を得た。

#### 【0059】合成例2

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン-1,3-ジオン) フラン-1,3-ジオン 314.30 g (1モル)、p-フェニレンジアミン 91.88 g (0.85モル) および化学式 (20) で表される化合物 63.36 g (0.15モル) をN-メチル-2-ピロリドン 1900 g に溶解させ、この溶液を20℃で26時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させた。得られた重合体 30.0 g をγ-ブチロラクトン 270 g に溶解させ、ピリジン 20 g および無水酢酸 45 g を添加して80℃で4時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.06 dl/g、イミド化率=100%の可溶性ポリイミド重合体 (B) 28.3 g を得た。

#### 【0060】合成例3

合成に用いる原料を、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン) -ナフト [1,2-c] フラン-1,3-ジオン 314.30 g (1モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 29.75 g (0.15モル)、p-フェニレンジアミン 75.67 g (0.70モル) および化学式 (20) で表される化合物 63.36 g (0.15モル) に変更する以外は合成例2と同様に反応を行い、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.0 dl/g、イミド化率=100%の可溶性ポリイミド重合体 (C) 25.3 g を得た。

#### 【0061】合成例4

ピロメリット酸二無水物 218.1 g (1モル) および 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 198.27 g (1.00モル) をN-メチル-2-ピロリドン 160

0 g に溶解させ、この溶液を20℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させて反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.8 dl/g のポリアミック酸重合体 (D) 400.3 g を得た。

#### 【0062】合成例5

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224.17 g (1.00モル) およびビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン 432.5 g (1.00モル) をγ-ブチロラクトン 6000 g に溶解させ、この溶液を60℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させて反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.5 dl/g のポリアミック酸重合体 (E) 650 g を得た。

#### 【0063】合成例6

合成に用いる原料を、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン) -ナフト [1,2-c] フラン-1,3-ジオン 314.30 g (1モル)、p-フェニレンジアミン 86.47 g (0.8モル) および化学式 (20) で表される化合物 63.33 g (0.15モル)、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン 19.09 g (0.05モル) に変更する以外は合成例2と同様に反応を行い、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 0.94 dl/g、イミド化率=100%の可溶性ポリイミド重合体 (F) 25 g を得た。

#### 【0064】合成例7

合成に用いる原料を、ピロメリット酸二無水物 109.14 g、シクロブタンテトラカルボン酸無水物 98.14 g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 190.41 g、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン 19.31 g に変更する以外は合成例4と同様に反応を行い、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 0.94 dl/g の重合体 (B) 25 g を得た。乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.6 dl/g のポリアミック酸重合体 (G) 410 g を得た。

#### 【0065】合成例8

重合体 (E) 50 g をγ-ブチロラクトン 900 g に溶解させ、ピリジン 30 g および無水酢酸 23 g を添加して110℃で4時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) 1.3 dl/g、イミド化率=98%の可溶性ポリイミド重合体 (H) 48.3 g を得た。

#### 【0066】合成例9

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 257 g、p-フェニレンジアミン 93 g および上記式 (16) で表される化合物 150 g をN-メチル-2-ピロリドン 2800 g に溶解させ、この溶液を60℃で



27

6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させた。得られた重合体30.0gをγ-ブチロラクトン400gに溶解させ、ピリジン17gおよび無水酢酸11gを添加して110℃で4時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度(η<sub>ln</sub>)1.06dl/g、イミド化率=80%の可溶性ポリイミド重合体(I)28.3gを得た。

#### 【0067】実施例1

重合体Aをγ-ブチロラクトンに溶解させて、固形分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いてITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、180℃のホットプレート上で20分間乾燥し、乾燥平均膜厚900オングストロームの被膜を形成した。この被膜に基板からの角度が40°となる方向から、アルゴンイオンビームを200Vの加速電圧で、10秒間照射した。

【0068】次に、一対の配向処理された液晶挟持基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の液晶挟持基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもイオンビーム照射方向が

28

直行するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

【0069】次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶(メルク社製、MLC-5081)を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のイオンビーム照射方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。

【0070】得られた液晶表示素子の液晶の配向性、プレチルト角、電圧保持率および残像消去について評価を行ったところ、液晶の配向性は初期、高温保管後共に良好で、残像消去時間は1分と小さい値であった。これらの結果を表1に示す。実施例2〜10、比較例1〜3

【0071】表1に示す処方に従い、合成例1〜8で得られた重合体、添加剤を用いた液晶配向剤を調整し、実施例7において液晶をMLC-2012に変更した以外は、実施例1と同様に配向処理を行い、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の各々について、液晶の配向性、残像消去時間などについて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0072】

#### 【表1】

	重合体	焼成温度 (°C)	膜硬度	配向性 (初期)	フジツ角 (°)	電圧 保持率 (%)	配向性 (高温処 理後)	残像消去 時間 (分)
実施例1	重合体A	180	B	良好	4	97	良好	6
実施例2	重合体A	120	B	良好	4	96	良好	6.5
実施例3	重合体B	120	HB	良好	6	97	良好	6
実施例4	重合体C	120	B	良好	3	97	良好	8
実施例5	重合体F	120	H	良好	6	97	良好	7
実施例6	重合体H	120	B	良好	5	98	良好	6
実施例7	重合体I	120	B	良好	90	98	良好	4
実施例8	重合体B(30%) 重合体D(70%)	180	2H	良好	4	98	良好	1
実施例9	重合体B(30%) 重合体E(70%)	120	HB	良好	5	97	良好	2
実施例10	重合体B(30%) 重合体G(70%)	180	2H	良好	4	98	良好	1
比較例1	重合体D	180	H	良好	2	83	無配向	—
比較例2	重合体D	120	HB	流動配向 あり	2	70	無配向	—
比較例3	重合体D	250	2H	良好	2	88	配向ドメ インあり	20

【0073】本発明によれば、イオンビーム法による配向処理において、従来問題となっていた配向不良、残像特性を、改良することができる。従って、従来からのラビング法に代わる簡便で、クリーンな条件下で液晶表示素子作製が可能となり、ラビングダストによる歩留まり低下の問題が完全に解消される。

【0074】本発明方法により調製した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、ラビング法と同等の配向性、残像特性を示すことから、TN型およびSTN型液晶表示素子\* 50

\* 子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することにより、SH(Super Homeotropic)型、IPS(In-Plane Switching)型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。

【0075】さらに、本発明方法により調製した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液

晶テレビなどの表示装置に用いられる。